

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра математической теории
упругости и биомеханики

**Механические свойства допированных
кислородом пористых углеродных наноструктур**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы
направления 01.03.03 – Механика и математическое моделирование
механико-математического факультета

Приходченко Кристины Алексеевны

Научный руководитель
к.ф.-м.н., доцент

 15.06.2017₂

подпись, дата

А.С. Колесникова

Зав. кафедрой
д.ф.-м.н., профессор


подпись, дата

Л.Ю. Коссович

Саратов 2017

Введение

Стеклоуглерод является одной из разновидностью пористых углеродных структур (ПУС) [1]. Структура стеклоуглерода имеет пористую структуру с плотностью 1.4 г/см^3 и состоит из атомов углерода и также может содержать примеси из атомов кислорода [2].

Стеклоуглерод привлекает внимание исследователей благодаря его химической инертности и электропроводности. Такое сочетание свойств оптимально для применения его в качестве автоэммиттеров, а также в качестве электродов для конденсаторов сверхвысокой емкости, электрохимических и топливных ячеек, а также в традиционных областях как адсорбентов, мембран, катализаторов и носителей для частиц катализаторов. Следовательно, основной задачей для улучшения и модернизации наноустройств, использующих ПУС, является повышение механической прочности этих структур.

На данный момент известны методы, позволяющие заполнять нано- и микропоры веществом, способным изменять свойства материала. Добавление в структуру атомов другого типа принято называть допированием. Экспериментально известен факт, что существует разновидность стеклоуглерода, допированного атомами кислорода [3], но ранее не проводились работы по исследованию механических свойств ПУС, допированных атомами кислорода, в зависимости от размеров пор.

В связи с этим **целью данной работы** является поиск наиболее упругой конфигурации пористого углеродного материала. Для этого осуществлялось теоретическое исследование изменения модуля Юнга пористых углеродных наноструктур при изменении размера нанопор и при его допировании атомами кислорода. Исследования проводились с помощью молекулярно-механического метода [4,5] с использованием энергетического потенциала REBO [6] в программном комплексе Ring [7].

Объектами исследования являются беспримесные пористые углеродные наноструктуры и пористые углеродные наноструктуры, допированные атомами кислорода, с различным размером нанопор.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 29 наименований. Работа изложена на 44 листах машинописного текста, содержит 23 рисунка и 1 таблицу.

Основное содержание

Во введении обосновывается актуальность, приводится классификация пористых углеродных структур.

В первой главе приводится обзор пористых углеродных наноструктур, проводится анализ различных исследовательских работ по данной тематике.

Во второй главе приводится метод исследования. В данной работе используется один из методов молекулярной механики с использованием потенциала Бреннера.

Третья глава посвящена исследованию модуля Юнга пористых углеродных наноструктур, она состоит из трех разделов.

В первом разделе третьей главы осуществляется построение беспримесных ПУС с разным размером пор с постоянной плотностью 1.4 г/см^3 и ПУС с разным размером нанопор, допированных атомами кислорода.

Для теоретического исследования механических свойств стеклоуглерода с плотностью 1.4 г/см^3 в зависимости от размера нанопор были построены три атомистические модели пористых углеродных наноструктур: для первой модели размер пор составил $2.7 - 5.5 \text{ \AA}$, для второй модели размер пор составил $6.2 - 7.3 \text{ \AA}$, для третьей модели размер пор составил $8.5 - 14.9 \text{ \AA}$. Исследования осуществлялись с использованием элементарной ячейки с учетом периодических граничных условий. Элементарная ячейка имеет вид, представленный на рисунке 1.

Беспримесные структуры допировались в хаотичном порядке атомами кислорода с увеличением их концентрации до 3.57%, причем в ходе работы было замечено, что механические свойства ведут себя по-разному в зависимости от расположения атомов кислорода, поэтому атомы кислорода помещались хаотично в центре ячейки ПУС (в нанопорах) и по внешней

поверхности элементарной ячейки (послойно внутри протяженной структуры). После этого проводился процесс оптимизации, т.е. поиск равновесного состояния атомов элементарной кубической ячейки. Модели ПУС, допированных атомами кислорода, представлены на рисунке 2.

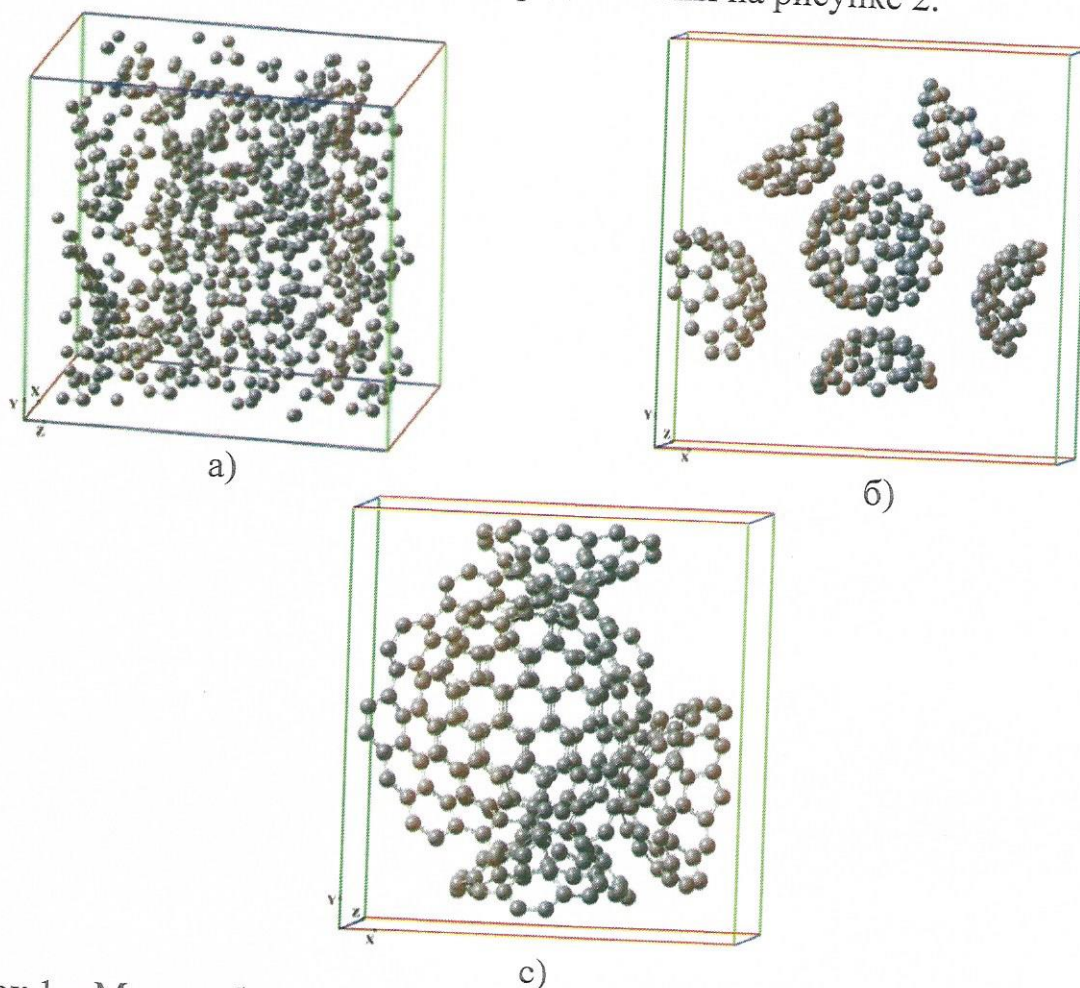
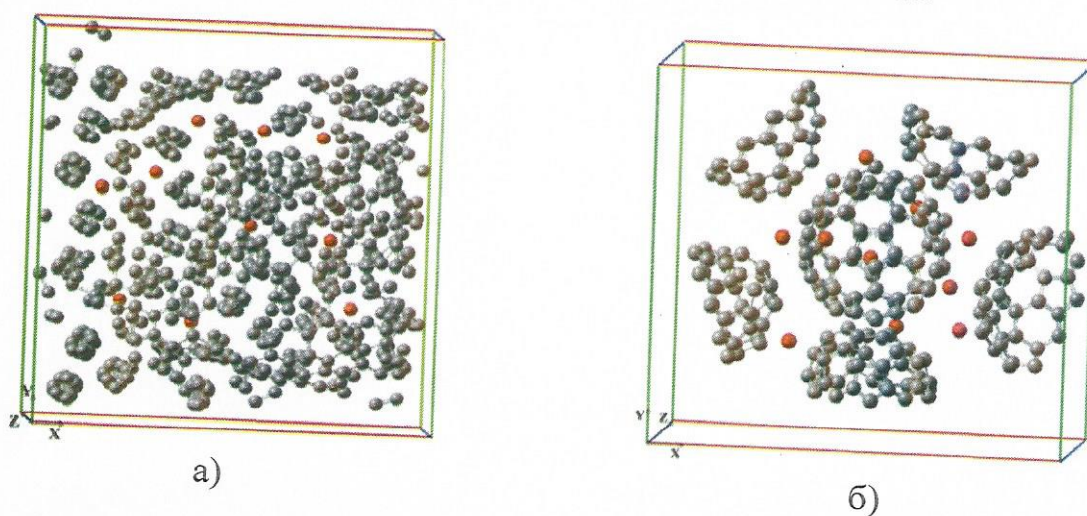
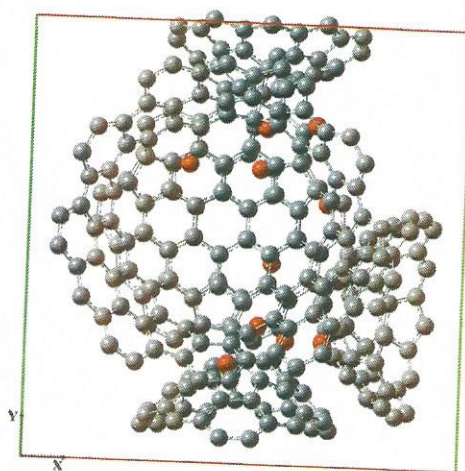


Рисунок 1 – Модель беспримесной пористой углеродной структуры с размером пор: а) $2.7 - 5.5 \text{ \AA}$; б) $6.2 - 7.3 \text{ \AA}$; в) $8.5 - 14.9 \text{ \AA}$.





с)

Рисунок 2 – Модель пористой углеродной структуры: а) с размером пор 2.7 – 5.5 Å, допированной атомами кислорода с максимальной концентрацией 1.44%; б) с размером пор 6.2 – 7.3 Å, допированной атомами кислорода с максимальной концентрацией 3.57%; с) с размером пор 8.5 – 14.9 Å, допированной атомами кислорода с максимальной концентрацией 3.52%.

Во втором разделе третьей главы приводится алгоритм расчета модуля Юнга пористых наноструктур. Апробация данного алгоритма осуществлялась на расчете модуля упругости ячейки алмаза.

В третьем разделе третьей главы приводятся результаты исследования механических свойств беспримесных ПУС и пористых углеродных наноструктур, допированных атомами кислорода.

Структуры, образованные атомами, представляют собой сплошную среду без промежутков. [8] Взаимодействие соседних атомов между собой можно описать законом Ньютона, а функцией, которая описывает взаимодействия атомов в структуре, является энергетическая функция. Между функциями должна быть зависимость в любой момент времени для того, чтобы не было разрыва сплошности среды.

Требование непрерывности соблюдается для атомарных тел, следовательно, для подобных наноструктур можно использовать такой параметр, как модуль Юнга, который характеризует способность материала сопротивляться растяжению (сжатию) при упругой деформации.

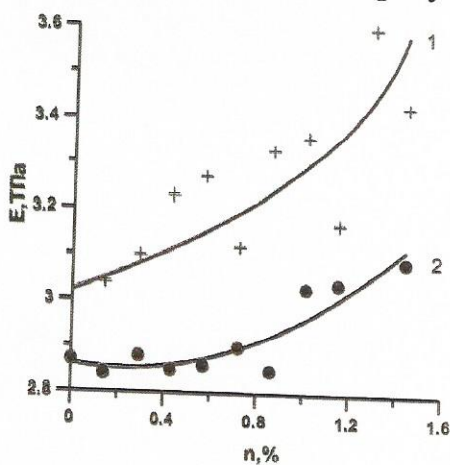
При исследовании беспримесных пористых углеродных наноструктур с разным размером нанопор были получены значения модуля Юнга, представленные в Таблице 1. Исходя из внешнего вида ПУС, можно сделать вывод об ортотропности исследуемого объекта. В связи с этим, исследование проводилось в трех направлениях.

Таблица 1 – Значения модуля Юнга беспримесных ПУС.

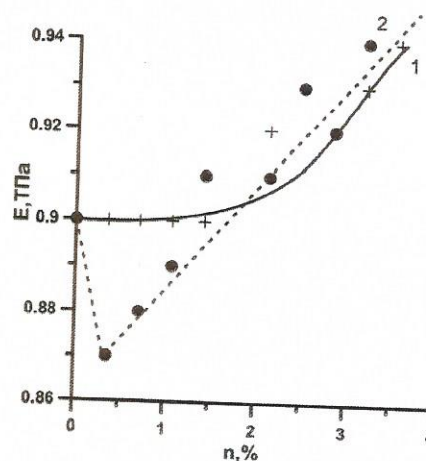
Размер пор, Å	Плоскость	E, Па
2.7 – 5.5	XY	$5.37 \cdot 10^{12}$
	YZ	$4.62 \cdot 10^{12}$
	XZ	$4.64 \cdot 10^{12}$
6.2 – 7.3	XY	$1.84 \cdot 10^{12}$
	YZ	$1.85 \cdot 10^{12}$
	XZ	$1.90 \cdot 10^{12}$
8.5 – 14.9	XY	$1.46 \cdot 10^{12}$
	YZ	$1.34 \cdot 10^{12}$
	XZ	$0.70 \cdot 10^{12}$

Средние значения модуля Юнга для беспримесных ПУС со средним размером пор 4.1 Å составляет 4.88 ТПа, 6.75 Å – 1.86 ТПа, 11.7 Å – 1.17 ТПа. Модули упругости оказались разные в различных плоскостях, так как упругие постоянные зависят от направлений осей координатной системы, и если направления осей изменить, то изменятся и их значения.

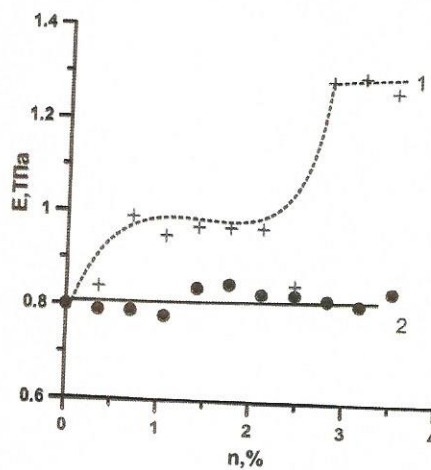
При исследовании ПУС с разным размером пор, допированных атомами кислорода, были получены результаты, представленные на рисунках 3-4.



а)

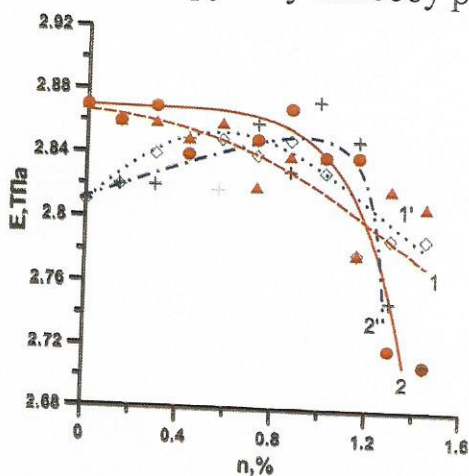


б)

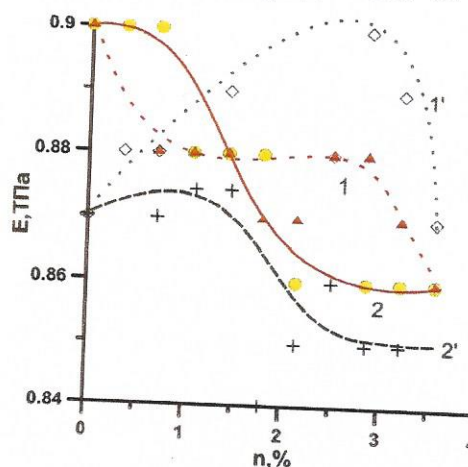


в)

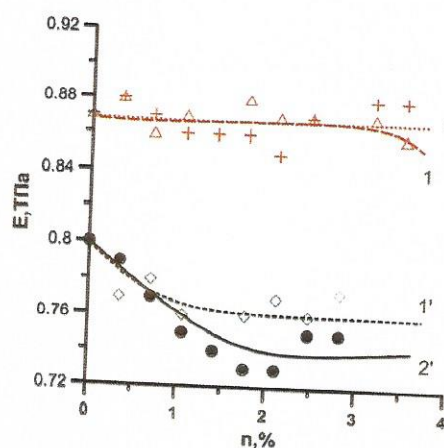
Рисунок 3 – Изменение модуля Юнга пористой углеродной наноструктуры, допированной атомами кислорода хаотично в центре ячейки ПУС (в нанопорах), при увеличении концентрации атомов кислорода: а) с размером пор 2.7 – 5.5 Å; б) с размером пор 6.2 – 7.3 Å; в) с размером пор 8.5 – 14.9 Å. 1 – соответствует одному способу расположения атомов кислорода в ПУС, 2 – соответствует другому способу расположения атомов кислорода в ПУС.



а)



б)



в)

Рисунок 4 – Изменение модуля Юнга пористой углеродной наноструктуры, допированной атомами кислорода по внешней поверхности кубической ячейки, при увеличении концентрации атомов кислорода: а) с размером пор $2.7 - 5.5 \text{ \AA}$; б) с размером пор $6.2 - 7.3 \text{ \AA}$; в) с размером пор $8.5 - 14.9 \text{ \AA}$. 1 – соответствует одному способу расположения атомов кислорода в ПУС в плоскости XY, 2 – соответствует другому способу расположения атомов кислорода в ПУС в плоскостях XY, 1' – соответствует одному способу расположения атомов кислорода в ПУС в плоскости YZ, 2' – соответствует другому способу расположения атомов кислорода в ПУС в плоскостях YZ.

На рисунке 3 представлены графики изменения модуля Юнга для ПУС, допированных атомами кислорода, хаотично расположенных в центре структуры, при увеличении концентрации атомов кислорода. Из этих графиков видно, что модуль Юнга увеличивается при увеличении концентрации атомов кислорода.

При увеличении концентрации атомов кислорода на этих графиках имеются области, на которых видно, что при одной и той же концентрации атомов кислорода модуль Юнга может вести себя по-разному. Это можно объяснить различными расстояниями от атомов кислорода до атомов углерода в ПУС. Чем расстояние больше, тем меньше атомы кислорода оказывают влияние на значения модуля Юнга ПУС, а чем расстояние меньше, тем больше атомы кислорода оказывают влияние на значения модуля Юнга ПУС. Следовательно, если атомы кислорода располагаются ближе к атомам углерода, образующим ПУС, то модуль Юнга увеличивается, а чем дальше, тем влияние атома на значение модуля Юнга ПУС становится меньше, либо совсем отсутствует. Это связано с тем, что при увеличении расстояния между атомами сила взаимодействия между ними уменьшается, и поэтому меньше оказывают влияние на свойства структуры.

Для ПУС с размером пор $2.7 - 5.5 \text{ \AA}$ (рисунок 3а) модуль Юнга увеличивается не зависимо от способа расположения атомов кислорода в структуре. Так как размер пор в этой структуре очень маленький, то при

добавлении атомов кислорода они будут достаточно близко располагаться к атомам углерода, поэтому на каком-то этапе эти два графика соединятся в один.

Для ПУС с размером пор $6.2 - 7.3 \text{ \AA}$ на рисунке 3б видно, что значение модуля Юнга зависит от способа расположения атомов кислорода. В одном случае идет резкое уменьшение значения модуля Юнга, но затем график плавно возрастает, и два графика почти объединяются в один, так как концентрация атомов кислорода не зависимо от размера пор достигает таких значений, что графики начинают объединяться в один.

Аналогичные результаты наблюдаются для ПУС с размером нанопор $8.5 - 14.9 \text{ \AA}$ (рисунок 3в). Из графика видно, что в одном случае модуль Юнга не изменяется при увеличении концентрации, а при другом расположении он начал сразу увеличиваться. Это можно объяснить тем, что если поместить атом кислорода в центр поры, то за счет того, что поры большие, атом кислорода будет находиться настолько далеко от стенок поры, что он никак не будет влиять на значение модуля Юнга. А если поместить атом кислорода рядом со стенкой поры, то модуль Юнга начнет изменяться. Когда концентрация станет достаточно большой, то атомы будут равномерно распределяться относительно атомов углерода, образующих стенки пор, и графики сольются в один.

На рисунке 4 для случаев расположения атомов кислорода по краям кубической ячейки (послойно внутри протяженной структуры) ПУС наблюдается качественная картина уменьшения значений модуля Юнга не зависимо от размера нанопор ПУС и от способа расположения атомов кислорода на краях кубической ячейки ПУС. Однако наблюдается, что значение модуля Юнга для ПУС со средними размерами пор $4.1 \text{ \AA}$ и $6.75 \text{ \AA}$ в плоскости YZ сначала увеличивается и только потом начинает уменьшаться. Такой эффект можно объяснить тем, что атомов кислорода, располагающихся в плоскости, лежащей параллельно YZ , больше, чем атомов, лежащих в плоскости параллельной XY . При этом наблюдается, что для ПУС с размером нанопор $11.7 \text{ \AA}$ модуль Юнга либо не меняется, либо сразу убывает, что

объясняется одинаковым количеством атомов кислорода, располагающихся в плоскостях параллельных XY и YZ.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее прочной ПУС является допированная атомами кислорода ПУС с наименьшим размером нанопор и с наибольшей концентрацией в ней атомов кислорода в центральной части ячейки, когда атомы кислорода располагаются наиболее близко к атомам углерода.

Заключение

С помощью методов компьютерного моделирования в работе впервые проведено теоретическое исследование механических свойств беспримесных ПУС с плотностью 1.4 г/см^3 в зависимости от изменения размера нанопор и при допировании их атомами кислорода. Средние значения модуля Юнга для беспримесных ПУС со средним размером пор $4.1 \text{ \AA}$ составляет 4.88 ТПа , $6.75 \text{ \AA}$ – 1.86 ТПа , $11.7 \text{ \AA}$ – 1.17 ТПа . Из полученных результатов видно, что величина модуля упругости уменьшается при увеличении размера пор.

Допирование атомами кислорода осуществлялось при расположении атомов кислорода хаотично в центре ячейки ПУС (в нанопорах) и послойно внутри структуры. У первой структуры размер пор варьировался от 2.7 до $5.5 \text{ \AA}$, у второй – $6.2 - 7.3 \text{ \AA}$, у третьей – $8.5 - 14.9 \text{ \AA}$.

Значение модуля Юнга для ПУС, допированных атомами кислорода хаотично в центре структуры при их концентрации 1.4% , со средним размером пор $4.1 \text{ \AA}$ составляет $\sim 3.1 \text{ ТПа}$, $6.75 \text{ \AA}$ – 0.91 ТПа , $11.7 \text{ \AA}$ – 0.9 ТПа .

Для случаев расположения атомов кислорода по краям кубической ячейки (послойно внутри протяженной структуры) ПУС наблюдается качественная картина уменьшения значений модуля Юнга не зависимо от размера нанопор ПУС и от способа расположения атомов кислорода на краях кубической ячейки ПУС. Однако наблюдается, что значение модуля Юнга для ПУС со средними размерами пор $4.1 \text{ \AA}$ и $6.75 \text{ \AA}$ в плоскости YZ сначала увеличивается и только потом начинает уменьшаться. Такой эффект можно объяснить тем, что атомов кислорода, располагающихся в плоскости, лежащей

параллельно YZ, больше, чем атомов, лежащих в плоскости параллельной XY. При этом наблюдается, что для ПУС с размером нанопор 11.7 Å модуль Юнга либо не меняется, либо сразу убывает, что объясняется одинаковым количеством атомов кислорода, располагающихся в плоскостях параллельных XY и YZ.

На основе полученных результатов можно заключить, что наиболее прочной ПУС является допированная атомами кислорода ПУС с наименьшим размером нанопор и с наибольшей концентрацией в ней атомов кислорода в центральной части ячейки, когда атомы кислорода располагаются наиболее близко к атомам углерода. Полученные результаты согласуются с результатами, которые были получены в работах [3, 9].

Пористые углеродные структуры могут найти широкое применение в качестве сорбентов для медицины и элементной базы наноэлектроники, использовать для производства полупроводников и теплоизолирующих изделий.

Список использованных источников

1. Пат. №2116279 Российская Федерация. Способ получения открытопористого материала на основе стеклоуглерода / А. Е. Бузылев, В. Д. Давыдюк, А. Г. Орлов, М. Н. Щучкин. Опубл. 27.07.1998.
2. Стеклоуглерод [Электронный ресурс] // Большая энциклопедия нефти и газа [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ngpedia.ru/id479492p1.html> (дата обращения: 18.02.2017). Загл. с экрана. Яз.рус.
3. Glukhova, O. E., Slepchenkov M. M. Electronic Properties of the Functionalized Porous Glass-like Carbon / O. E. Glukhova, M. M. Slepchenkov // J. Phys. Chem., 2016. Vol. 120 (31). P. 17753–17758.
4. Глухова, О. Е. Теоретические методы исследования наноструктур / О. Е. Глухова [и др.] // Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия, 2012. №9 (100). С. 106-117.
5. Stuart, S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons

- with intermolecular interactions / S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison // The Journal of chemical physics, 2000. 112 (14). P. 6472-6486.
6. Орехов, Н. Д., Стегайлов В. В. Молекулярно-динамическое моделирование плавления графита / Н. Д. Орехов, В. В. Стегайлов // Теплофизика высоких температур, 2014. Т. 52. № 2. С. 220-228.
 7. Глухова, О. Е., Терентьев О. А. Программный продукт «Программа для моделирования наноструктур (Ring)»: свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2010612881. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 28.04.2010 г.
 8. Слѣзкин, Н. А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости / Н. А. Слѣзкин // Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1955. 521 С.
 9. Колесникова, А. С. Зависимость механических свойств сорбентов от размеров нанопор / А. С. Колесникова // Физика твердого тела, 2017. Т. 59. Вып. 7. С. 1311-1314.

16.06.17 